

18 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

12 Offenlegungsschrift
11 DE 3744006 A1

21 Aktenzeichen: P 37 44 008.3
22 Anmeldetag: 24. 12. 87
43 Offenlegungstag: 7. 7. 88

51 Int. Cl. 4:
B 05 D 7/16
B 05 D 5/00
B 05 D 3/10
C 23 C 22/28
// C 09 D 3/80, 1/02,
F 28 F 13/02

Patentamt

DE 3744006 A1

30 Unionspriorität: 32 33 31
29.12.88 JP P 81-315818

71 Anmelder:
Nihon Parkerizing Co., Ltd., Tokio/Tokyo, JP

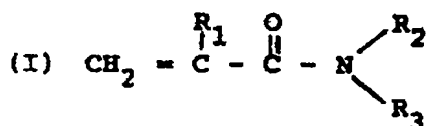
74 Vertreter:
Rieger, H., Dr., Rechtsanwalt., 6000 Frankfurt

72 Erfinder:

Sako, Ryosuke, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Ogino,
Takao, Yokohama, Kanagawa, JP; Kanazawa,
Motoki, Hiratsuka, Kanagawa, JP; Nishihara, Akira,
Yokohama, Kanagawa, JP; Okita, Hiroshi, Yokosuka,
Kanagawa, JP; Sakamoto, Yoshinori, Sakai, Osaka,
JP

54 Verfahren zur Erzeugung von Überzügen auf Aluminiumoberflächen

Bei einem Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen bringt man auf die Oberflächen eine wässrige Lösung oder Dispersion auf, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



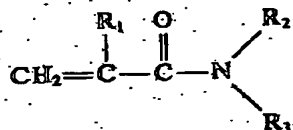
wobei $R_1 = H$ oder CH_3
 R_2 und $R_3 = H$,
eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_4 ,
eine Benzyl- oder Alkanolgruppe mit C_2-C_3
bedeuten,
einem ungesättigten kationischen Monomer und einem ungesättigten anionischen Monomer gebildetes amphoteres Polymer (A) und/oder ein durch Nachbehandlung des aus dem Monomer (I) gebildeten Homo- oder Copolymer (B) enthält, und trocknet diese auf.
Bevorzugte Ausgestaltungen des Verfahrens sehen vor, vor der Erzeugung des Polymerüberzuges eine Böhmitschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufzubringen und/oder auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufzubringen und aufzutrocknen.

DE 3744006 A1

BEST AVAILABLE COPY

Patentansprüche

1. Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen unter Verwendung wäßriger Polymerlösung oder -dispersion, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Oberflächen eine wäßrige Lösung oder Dispersion aufbringt, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



Wobei

$\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3

R_2 und $\text{R}_3 = \text{H}$,

eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_4 ,

eine Benzyl- oder Alkanolgruppe mit $\text{C}_2 - \text{C}_3$

bedeuten

einem ungesättigten kationischen Monomer und einem ungesättigten anionischen Monomer gebildetes amphoter Polymer (A) und/oder ein durch Nachbehandlung des aus dem Monomer (I) gebildeten Homo- oder Copolymers (B) enthält, und diese auftröcknet.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man anschließend auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufbringt und auftröcknet.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß man auf die Oberflächen eine Lösung oder Dispersion des Polymers A und/oder B aufbringt, die zusätzlich Vernetzungsmittel C enthält.

4. Verfahren nach Anspruch 1, 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, daß man vor der Erzeugung des Polymerüberzuges eine Böhmitschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufbringt.

Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumoberflächen unter Verwendung wässriger Polymerlösungen oder -dispersionen.

In der bisherigen Technologie für die Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauschern aus Aluminium oder Aluminiumlegierung (nachstehend als Aluminium bezeichnet), deren Ziel es war, die Entwicklung von Weißrost auf den Rippenoberflächen etc. zu verhindern, wurden anodische Oxidationsschichten, Böhmitschichten, Harzbehandlungen etc. angewandt. Diese Methoden ergeben jedoch Schichten, deren Oberflächen fast keine Wasserbenetzbarkeit aufweisen, ja sogar eher wasserabstoßend sind. Zur Verhütung von Weißrostbildung werden in der Praxis auch Chromatkonversionsschichten angewandt, die zwar eine geringe Wasserbenetzbarkeit verleihen, jedoch nur für kurze Zeit nach der Schichtbildung. Eine Chromatierung allein führt daher nicht zu dem gewünschten Grad an hydrophilen Eigenschaften. Außerdem neigt die Chromatkonversionsschicht im Laufe der Zeit dazu, ihre hydrophile Eigenschaft in eine hydrophobe zu verwandeln, und zwar besonders beim Erhitzen/Trocknen. Folglich ist es problematisch, Chromatschichten für die Oberflächenbehandlung von Wärmeaustauschern zu verwenden.

Andererseits sollte vom strukturellen Aspekt eines Wärmeaustauschers die Wirksamkeit der Wärmestrahlung/-Kühlung so hoch wie möglich sein. Daher werden die Strahlungs- und Kühlkomponenten in den meisten Fällen mit möglichst großer Oberfläche konzipiert und der Abstand dazwischen äußerst gering gehalten. Wenn ein Wärmeaustauscher zum Kühlen verwendet wird, führt dies zur Kondensierung von Luftfeuchtigkeit auf der Wärmeaustauscherfläche, besonders in den Zwischenräumen. Solchermaßen kondensiertes Wasser bildet Tröpfchen, und zwar umso mehr, je hydrophober die Rippenoberfläche ist. Die Wassertröpfchen sammeln sich in den Zwischenräumen an und verhindern in verstärktem Maße den Luftdurchtritt, was schließlich zu einer reduzierten Wärmeaustauscherleistung führt.

Außerdem bewirken Wärmetauschergebläse ein Umherspritzen der Tröpfchen in den Rippenzwischenräumen, so daß die unter den Wärmeaustauschern angebrachten Tropfenfänger nicht verhindern können, daß die Tröpfchen auf angrenzende Bereiche herunterfallen und sie verschmutzen.

Um das Verbleiben von Wassertröpfchen in den Rippenzwischenräumen, wo sie den Luftdurchtritt behindern, zu vermeiden, wurde der Vorschlag gemacht, der Aluminiumoberfläche hydrophile Eigenschaften zu verleihen, um die Benetzbarkeit zu verbessern. Eine Behandlung der Rippenoberfläche mit Silikat, wie z. B. Wasserglas, ermöglicht eine wirksame Erhöhung der Wasserbenetzbarkeit und Wärmebeständigkeit zu niedrigen Kosten, so daß eine Reihe diesbezüglicher Methoden vorgeschlagen wurden.

Die bisher angewandten Verfahren zur Schichtbildung können, wenn man einerseits vom Einsatz anorganischer Verbindungen wie Silikat oder organischer Verbindungen und andererseits von der Aufbringungsmethode ausgeht, in die nachstehenden vier Kategorien unterteilt werden:

a): Phosphatierte Aluminiumoberflächen werden direkt mit wäßrigem Silikat beschichtet und dann getrock-

net. Dieses Verfahren ist Gegenstand des offengelegten japanischen Patents Sho 50-38 645 (1975).

b): Die offengelegte japanische Patentpublikation Sho 60-2 21 582 (1985) behandelt und betrifft ein Rippenmaterial, bei dem eine hydrophile anorganische Schicht bestehend aus Silikat, Böhmit etc. auf Aluminiumblech produziert wird, auf die dann ein hydrophiles organisches Polymer mit einem Polymerisationsverhältnis von mehr als 50 aufgebracht wird.

c): Dieser Vorschlag bezieht sich auf ein Verfahren, bei dem eine zunächst mit einer organischen Polymer-schicht versehene Aluminiumoberfläche anschließend mit Silikatlösung oder -dispersion beschichtet und getrocknet wird; (offengelegte japanische Patentpublikation Sho 59-2 05 596) (1964).

d): Dieser Vorschlag befaßt sich mit einer Methode zur Beschichtung von Aluminiumoberflächen mit einer Mischung aus organischem Polymer und anorganischem Silikat. Er wird in den folgenden Patenten behandelt.

Die offengelegte japanische Patentpublikation Sho 61-8 393 (1986) behandelt ein Rippenmaterial, das mit einer Mischung aus Styrol/Maleinsäurekopolymer, Polyacrylamid, Butylen/Maleinsäurekopolymer, Polyacrylsäure oder deren Salzen und Silikaten, dargestellt durch $xM_2O \cdot ySiO_2$ ($M = Li, Na$ oder $K, y/x \geq 2$) beschichtet wird. Das offengelegte japanische Patent Sho 60-1 01 156 (1985) betrifft eine Chemikalie zur Bildung einer hydrophilen Schicht auf Aluminium, die Alkalisilikat und Carbonylverbindungen (Aldehyde, Ester, Amide etc.) enthält.

Im Zusammenhang mit der herkömmlichen Technologie, die organische Verbindungen für die hydrophile Behandlung von Aluminium einsetzt, beschreibt das offengelegte japanische Patent Sho 59-2 05 596 eine Methode, bei der organische Verbindungen unter Verwendung eines organischen Lösungsmittels aufgetragen werden. Bei den organischen Verbindungen handelt es sich insbesondere um Acrylharze, Harze auf Epoxy- bzw. Urethanbasis, Vinylharze, wie z. B. Polyvinylchlorid, Polyvinylacetat, Polyäthylen, Polypropylen, Harze auf Styrolbasis, Phenolharze, Fluorharze, Silikonharze, Diarylphthalatharze, Polykarbonatharze, Polyamidharze, Alkydharze, Polyesterharze, Harnstoffharze, Melaminharze, Polyacetalharze und Zelluloseharze.

Andererseits gibt das offengelegte Patent Sho 60-1 01 156 an, daß niedrigmolekulare organische Verbindungen mit Carbonylgruppen (z. B. Glyoxal) und wasserlöslichen organischen Polymeren (z. B. Copolymer von Acrylamid und Acrylsäure), enthalten in einer hydrophilen Behandlungsschemikalie für Aluminium, mit Wasser verdünnt, auf Aluminium aufgetragen und anschließend erhitzt und getrocknet werden.

Aus den offengelegten japanischen Patenten Sho 60-1 01 156 und Sho 61-8 393 ist der Einsatz von Polyacrylamid als Chemikalie für die hydrophile Behandlung bekannt. Diese Verbindung läßt sich gleichmäßig mit Wasser vermischen, solange der Polyacrylamidgehalt niedrig ist. Mit steigender Konzentration, die durch den Trocknungsprozeß etc. hervorgerufen wird, spalten sich das Alkalisilikat und Polymer jedoch in zwei Phasen, was häufig zu nichtreproduzierbaren Ergebnissen führt.

Gemäß dem offengelegten japanischen Patent Sho 60-2 21 582 wird Polyacrylamid zur Erzeugung einer hydrophilen organischen Schicht auf den hydrophilen anorganischen Film aufgetragen. Der Grad der Polymerisierung des Polyacrylamids wird so eingestellt, daß eine Entfernung des für die Verarbeitung verwendeten Schmieröls mittels Lösungsmittel problemlos möglich ist und daß die nach dem Entfetten auf der hydrophilen anorganischen Schicht verbleibende organische Polymerschicht eventuelle Stippen in besagter anorganischer Schicht auffüllt. Außerdem kann ein Vernetzungsmittel aus Zr-, Ti-Verbindungen etc. eine Vernetzung zwischen dem Polyacrylamid und der hydrophilen Gruppe bewirken, jedoch so, daß nicht eine totale Vernetzung besagter Gruppe stattfindet. Im Falle des erfindungsgemäßen Rippenmaterials stellt die nach der Lösungsmittelreinigung der Wärmeaustauschrippen verbleibende letzte Schicht eine anorganische hydrophile Schicht dar, die durch Aufbringung einer Silikat- oder Böhmitschicht als Grundschicht erzielt wird.

Die vorgenannten bekannten Verfahren zur Bildung hydrophiler Überzüge besitzen folgende Nachteile.

a): Mit Phosphat behandeltes Aluminium wird direkt mit einer wässrigen Silikatlösung beschichtet, wodurch der Schicht hydrophile Eigenschaften, aber keine Korrosionsbeständigkeit verliehen werden. Daher kann eine solche Schichtbildung die Korrosionsbeständigkeit geradezu verschlechtern und hat den Nachteil, daß eine Neigung zu Weißrostbildung besteht.

b): Organische Polymerbeschichtung einer zuvor aufgetragenen anorganischen Schicht, wobei die hydrophilen Eigenschaften im wesentlichen von den anorganischen Komponenten wie Böhmit und Silikat herrühren. Hauptzweck der organischen Beschichtung ist die Bewahrung der anorganischen Schicht vor einer Verschmutzung durch Schmieröl, wodurch sie wasserabstoßend würde; sobald diese Funktion erfüllt ist, wird die organische Schicht zusammen mit dem Schmieröl in der darauffolgenden Entfettungsstufe entfernt. Das Ergebnis ist, daß weder die Korrosionsbeständigkeit, noch die Hydrophilität zufriedenstellend sind.

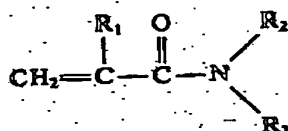
c): Die Bildung einer Silikatschicht auf der organischen Polymerschicht ist in der Anfangszeit hinsichtlich Korrosionsbeständigkeit und hydrophiler Eigenschaften zufriedenstellend; der Nachteil besteht jedoch darin, daß das Silikat der Deckschicht leicht mit Kondenswasser abgewaschen wird, d. h. die Stabilität der hydrophilen Eigenschaften ist unzureichend.

d): Beschichtung mit einer Mischung aus organischem Polymer und Silikat; da das Silikat in der auf dem Aluminium gebildeten Schicht hydrophile Eigenschaften hat, tendiert die so behandelte Aluminiumrippe zu einer beschleunigten Weißrostbildung. Außerdem kann die Trocknung der mit besagter Mischung auf dem Aluminium gebildeten Schicht zur Spaltung des Silikats und des organischen Polymers in verschiedene Phasen führen, so daß die Ergebnisse stark in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen schwanken und die so behandelten Rippen in vielen Fällen unzureichend hydrophil sind.

Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Erzeugung von hydrophilen Überzügen auf Aluminiumober-

flächen bereitzustellen, das die Nachteile der bekannten, insbesondere vorgenannten Verfahren nicht aufweist, zu Überzügen hoher Hydrophilität führt, die — auch über einen langen Zeitraum gesehen — haftfest und korrosionsschützend sind. Darüber hinaus sollen die Überzüge in verfahrensmäßig einfacher Weise mit Beschichtungsmitteln, die insbesondere frei von organischen Lösungsmitteln sind, herstellbar sein und irgendwelchen Folgebehandlungen (Kräfte- und Wärmeeinwirkung) standhalten.

Die Aufgabe wird gelöst, indem das Verfahren der eingangs genannten Art entsprechend der Erfindung derart ausgestaltet wird, daß man auf die Oberflächen eine wäßrige Lösung oder Dispersion aufbringt, die ein aus einem Monomer der allgemeinen Formel



Wobei

$\text{R}_1 = \text{H}$ oder CH_3

R_2 und $\text{R}_3 = \text{H}$,

eine Alkylgruppe mit C_1 bis C_4 ,

eine Benzyl- oder Alkanolgruppe mit C_2 — C_3

bedeuten,

einem ungesättigten kationischen Monomer und einem ungesättigten anionischen Monomer gebildetes amphoter Polymer (A) und/oder ein durch Nachbehandlung des aus dem Monomer (I) gebildeten Homo- oder Copolymers (B) enthält, und diese auftröcknet.

Eine bevorzugte Ausgestaltung der Erfindung besteht darin, anschließend auf den Polymerüberzug eine Wasserglaslösung aufzubringen und aufzutrocknen.

Eine weitere zweckmäßige Ausführungsform der Erfindung sieht vor, auf die Oberflächen eine Lösung oder Dispersion des Polymers A und/oder B aufzubringen, die zusätzlich Vernetzungsmittel C enthält.

Das wasserlösliche Vernetzungsmittel C kann anorganischer, organischer oder auch kombiniert anorganisch/organischer Art sein. Als anorganisches Vernetzungsmittel kommen insbesondere Metallverbindungen in Frage, die mit dem wasserlöslichen Polymer oder Copolymer eine komplexe Verbindung eingehen können. Derartige Verbindungen, von denen diejenigen mit einer Koordinationszahl von mehr als 4 besonders wirksam sind, finden sich in Tabelle 1. Unter den Cr-, Ti-, Al- und Zr-Verbindungen sind diejenigen mit einer sehr hohen Wasserlöslichkeit besonders wirksam, z. B. Chromsäure, Dichromsäure und deren Salze, Di-Isopropoxy-Titanium-bis-Acetylazeton, das Reaktionsprodukt von Milchsäure und Alkoxy-Titanverbindung, Zirkonylnitrat, Zirkonylazetat, Zirkonylammoniumkarbonat, Fluorzirkonsäure und deren Salze, Aluminiumsulfat etc.

Tabelle 1

| Koordinationszahl | Metallion |
|-------------------|--|
| 2 | Cu(I) Ag(I) Hg(I) Hg(II) |
| 4 | Li(I) Be(II) B(III) Zn(II) Cd(II) Hg(II) Al(III) Co(II) Ni(II) Cu(II) Ag(II) Au(III) Pd(II) Pt(II) |
| 6 | Ca(II) Sr(II) Ba(II) Ti(IV) V(III) V(IV) Cr(III) Mn(II) Mn(III) Fe(II) Fe(III) Co(II) Co(III) Ni(II) Pd(IV) Pt(IV) Cd(II) Al(III) Sc(III) Y(III) Si(IV) Sn(II) Sn(IV) Pb(II) Pb(IV) Ru(III) Rh(III) Os(III) Ir(III) Lanthaniden |
| 8 | Zr(IV) Hf(IV) Mo(IV) W(IV) U(IV) Actiniden |

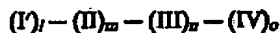
Als wasserlösliches organisches Vernetzungsmittel kommen wasserlösliches, neutralisiertes Polyisocyanat und/oder wasserlösliche Polymethylol-, Polyglycidyl-, Polyaziridyl-Verbindung in Frage, beispielsweise Polyisocyanat neutralisiert mit NaHSO_3 (z. B. ELASTRON: Produkt von DAI-ICHI KOGYO SEIYAKU Co., Ltd.), Methylolmelamin, Methylolharnstoff, Methylolpolyacrylamid, Diglycidyläther von Polyäthylenoxid, Diaziridylpolyäthylenoxid etc.

Als kombinierte anorganisch/organische Vernetzungsmittel sind zum Beispiel Verbindungen von Cr, Ti, Al

und Zr als anorganische wasserlösliche Verbindungen und neutralisierte Polyisocyanate, Polymethylof-Polyglycidyl-Polyaziridylverbindungen als organische wasserlösliche Verbindungen geeignet.

Die zum Einsatz gelangende Menge des Vernetzungsmittels (C) hängt von dessen Art ab. Außerdem spielt eine Rolle, ob die (Co-)Polymerschicht als Grundsicht und hauptsächlich dem Korrosionsschutz dient oder als Einzelschicht vorgesehen ist. Im allgemeinen wird die pro 100 Gewichtsteile Polymer oder Copolymer verwendete Menge 1—400 Gewichtsteile, vorzugsweise 5—200 Gewichtsteile, betragen.

Bezüglich des amphoteren Polymers, das im erfindungsgemäßen Verfahren zum Einsatz gelangt, werden nachstehend konkrete Beispiele mit folgender allgemeiner Formel angeführt:



dabei bedeutet:

das Monomer mit m Mol ein kationisches Monomer

das Monomer mit n Mol ein anionisches Monomer

$l > 40$

$m = 1$ bis 59

$n = 1$ bis 59

$o \leq 0 \leq 30$

$l + m + n + o = 100$

(I') ist ein Acrylamid, Metacrylamid, N-Methylacrylamid oder N-Dimethylacrylamid.

(IV) ist ein nichtionisches Monomer, das sich zur Copolymerisation eignet; konkrete Beispiele sind:

2-Hydroxy (Metha) Acrylat

Diazetonaacrylamid

Methylolacrylamid

Acryloylmorpholin

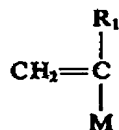
Acrylnitril

(Metha) Acrylester

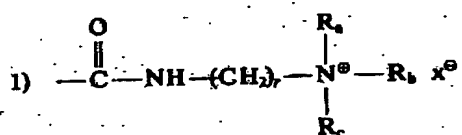
Styrol

Vinylazetat

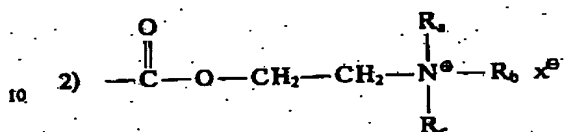
In obiger Formel ist (III) dargestellt durch die allgemeine Formel



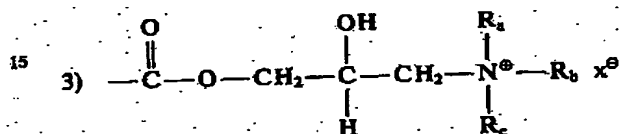
wobei M für eine der nachfolgenden Formeln 1) bis 5) steht.



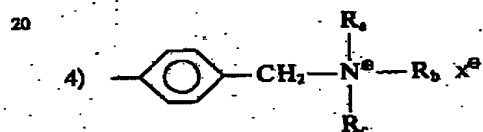
5



10



15



20

25



$\text{R}_a, \text{R}_b, \text{R}_c = \text{H, Alkyl, Hydroxyalkyl, Phenyl, Benzyl}$

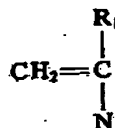
$r = 1 \text{ bis } 3$

$x^{\ominus} = \text{Säuregruppe einer anorganischen oder organischen Säure}$

30

(III) ist auch darstellbar durch die allgemeine Formel:

35



40

oder sein Copolymer mit einer ungesättigten Verbindung, enthaltend eine Karbonsäuregruppe oder -anhydridgruppe von Maleinsäureanhydrid, Itakonsäure etc. oder eine Sulpho- bzw. Phospho-Gruppe. Dabei hat N die Bedeutung von 6) bis 12).



45

50

55

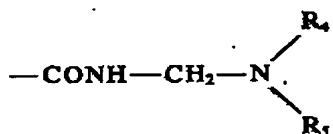
60

65

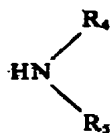
- 6) —COOH (oder dessen Salz) 5
- 7) $\text{—SO}_3\text{H}$ (oder dessen Salz) 10
- 8)  (oder dessen Salz) 15
- 9)  (oder dessen Salz) 20
- 10) $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ (oder dessen Salz) 25
- 11) $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}\text{C—NH—}\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}}\text{—CH}_2\text{—SO}_3\text{H}$ (oder dessen Salz) 30
- 12) $\text{CH}_2=\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}\text{—COO—CH}_2\text{—}\overset{\text{H (or CH}_3\text{)}}{\underset{\text{OH}}{\text{CH}}}\text{—O—O—}\overset{\text{OH}}{\underset{\text{OH}}{\text{P}}}=\text{O}$ (oder dessen Salz) 35

Konkrete Beispiele für die Nachbehandlung des aus dem Monomer I gebildeten Polymers zwecks Bildung des amphoteren Polymers B sind:

- i) Umwandlung der Amidgruppe in eine Karboxylgruppe durch Hydrolyse.
 ii) Umwandlung der Amidgruppe in



durch die Mannich-Reaktion mit



und Formaldehyd;

dabei bedeuten

R_4, R_5 eine Alkylgruppe von $\text{C}_1\text{—C}_4$ oder Alkanolgruppe von $\text{C}_2\text{—C}_3$ oder eine Benzylgruppe.

iii) Einleitung von $\text{CONH—R}_6\text{—NH}_2$ durch eine Reaktion zwischen der Seitenkettene-stergruppe und Alkyldiamin ($\text{H}_2\text{N—R}_6\text{—NH}_2$),
 dabei bedeutet

R_6 = eine Alkylengruppe von $\text{C}_2\text{—C}_6$.

iv) Quarternäre Aminoverbindung, erzielt durch Alkylierung der Aminogruppe des Reaktionsproduktes von ii) und iii).

Was die Beschichtungsmethode anbelangt, so kann der Auftrag durch Tauchen, Spritzen, Bürsten, im Walz- oder Fließverfahren erfolgen, wobei das Molekulargewicht auf weniger als 2 000 000, vorzugsweise 1 000 000 eingestellt werden sollte, um zu vermeiden, daß das Überzugsmittel Fäden zieht. Hinsichtlich der Wahl von Konzentration und Viskosität sind geeignete Werte entsprechend der angewandten Beschichtungsmethode und

gewünschten Schichtdicke festzulegen. Im Falle von Wärmeaustauschern, besonders wenn deren Wärmeleistung verbessert und ein Beitrag zur Korrosionsbeständigkeit erbracht werden soll, ist eine Schichtdicke von 0,1 bis 10 μ , vorzugsweise von 0,2 bis 2 μ angeraten.

5 Sofern vorerfettete Aluminiumoberflächen mit einem Überzug versehen werden sollen, sieht eine weitere vorteilhafte Ausführungsform der Erfindung vor, zuvor eine Böhmischschicht oder einen chemischen Konversionsüberzug, wie einen Chromatüberzug, aufzubringen. Im Falle einer direkten Beschichtung ist der Zusatz von Chromsäure, Dichromsäure oder deren Salzen zur Polymerlösung besonders wirksam. Dabei hat das vorgenannte (Co-)Polymer (A), das mit einem wasserlöslichen Vernetzungsmittel (B) vernetzt ist, eine ausreichende Vermischungstabilität, so daß zwei Prozesse, durch welche die Aluminiumoberfläche mit Hilfe von Chromat 10 korrosionsbeständig gemacht und eine (Co-)Polymerschicht gebildet wird — in einem Arbeitsgang durchgeführt werden können. Überdies haben diese Formen der Behandlung möglicherweise eine synergistische Wirkung, indem sie eine besonders hervorragende Oberflächenqualität bewirken.

Eine Verbesserung der hydrophilen Eigenschaften der Rippe kann ferner erreicht werden, wenn eine solche organische Polymerschicht auf einen Silikatfilm aufgebracht wird. Falls erforderlich, kann eine organische 15 Schicht hoher Hydrophilie auch auf eine Doppelschicht, bestehend aus einer Grundschrift mit hoher Korrosionsbeständigkeit sowie einer genügend hydrophilen, gleichmäßigen Deckschicht aufgetragen werden. Auf diese Weise wird vermieden, daß die Bildner von hydrophilen Schichten wie Silikagel und Wasserglas exponiert werden, so daß damit zusammenhängende Probleme des Werkzeugverschleißes bei der nachfolgenden Bearbeitung entfallen.

20 Sonstige Zusätze, wie z. B. Korrosionsinhibitoren, Füllstoffe, Pigmente, oberflächenaktive Substanzen, Schaumhemmer, Verlaufsmittel, Antibakterien-/Antipilzmittel etc., können zugesetzt werden, solange sie nicht die mit dieser Erfindung beabsichtigten Ergebnisse beeinträchtigen.

Um den Trocknungsvorgang zu beschleunigen und die Filmbeschaffenheit zu verbessern, kann es vorteilhaft sein, wasserlösliches Lösungsmittel, wie z. B. Alkohol, Keton, Cellosolve in geringen Mengen zuzusetzen.

25 Die Stabilität der Überzugslösung schwankt je nach Zusammensetzung. Ganz allgemein empfiehlt es sich, die Lösung oder Dispersion so zu konzipieren, daß bei Verwendung eines kationischen Polymers dieses im neutralen bis sauren Bereich und bei Verwendung eines anionischen Polymers diese im neutralen bis alkalischen Bereich eingesetzt wird. Die Verwendung des amphoteren Polymers nahe am isoelektrischen Punkt sollte vermieden werden, da das Polymer dann Ablagerungen/Spaltungen erfährt.

30 Die Vernetzungsmittel werden unter den Bedingungen, z. B. hinsichtlich pH-Wert angewendet, die für sie üblich sind.

In der Ausgestaltung der Erfindung mit anschließender Applikation von Wasserglas gelangt im allgemeinen Wasserglas mit einem $\text{SiO}_2/\text{M}_2\text{O}$ -Verhältnis (M steht für Na, K oder Li) von 2 : 5 zum Einsatz, obgleich hier keine speziellen Grenzen gesetzt sind. Die Konzentration der wäßrigen Silikatlösung kann beliebig festgelegt werden, 35 solange eine wirksame hydrophile Oberfläche, d. h. eine einfache Beschichtung gewährleistet ist.

Im Zusammenhang mit der Menge der aufzutragenden wäßrigen Silikatlösung ist es wünschenswert, das Verfahren so auszugestalten, daß nach dem Erhitzen/Trocknen eine 0,1—5 μ Silikatschicht erhalten wird. Eine Dicke von weniger als 0,1 μ ergibt keine genügend dauerhafte Hydrophilie, während mehr als 5 μ oft zu einer unzureichenden Härtung (Wasserunlöslichkeit) oder Rissebildung auf der Schicht führen, wodurch die Leistung 40 der Wärmeaustauscher beeinträchtigt wird.

Der Zusatz von Polymer, d. h. einem wasserlöslichen Acrylat, zu Wasserglas verhindert auf wirksame Weise die Rissebildung.

45 Die Erhitzungs-/Trocknungsbedingungen für Silikat sollten im Bereich von 100—250°C und 20 s—10 min liegen, wobei kürzere Zeiten für höhere Temperaturen und längere Zeiten für niedrigere Temperaturen zu wählen sind.

Die vorliegende Erfindung ermöglicht es, mit wasserlöslichem Vernetzungsmittel vernetztes Polymer zum Beschichten von Aluminium zu verwenden, weil der dabei gebildete Film wasserunlöslich wird. Außerdem wird neben der mit dem Polymer verliehenen Hydrophilie eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit erreicht. Ein Überzug mit den vorgenannten ausgezeichneten Eigenschaften eignet sich insbesondere für die Behandlung 50 von Wärmeaustauscheroberflächen, die aus Aluminium gefertigt sind.

Nachstehend wird die vorliegende Erfindung anhand von Beispielen näher und beispielsweise erläutert.

Beispiele

55 Folgende Testmethode gelangte bei den Beispielen zur Anwendung:

Kontaktwinkel

60 Wassertröpfchen von 1—2 mm Durchmesser wurden auf eine beschichtete Oberfläche gegeben und der Kontaktwinkel mit Hilfe eines Gerätes zur Messung des Flächenkontaktwinkels, Modell CA-P, Erzeugnis von Kyowa Kaimenkagaku Co., Ltd. bestimmt. Getestet wurden sowohl frische Schichten kurze Zeit nach der Aufbringung als auch solche, die eine Woche in Meerwasser getaucht worden waren.

Korrosionsbeständigkeit

65 Salzsprühtest gemäß JIS Z-2371 bis zur Weißrostbildung auf 5% der Oberfläche.

Beständigkeit gegenüber Fließwasser

Der Prüfkörper wurde 8 h bei Raumtemperatur in fließendes Wasser getaucht und dann 16 h bei 80°C getrocknet. Nach fünfmaliger Wiederholung dieses Zyklus wurde der Wasserkontaktwinkel gemessen.

Beispiel 1

Mit Chromchromat vorbehandeltes Aluminiumblech wurde beschichtet mit einer wäßrigen Lösung mit 10 g/l Polymer, das hergestellt wurde durch Methylierung der Amidogruppe eines aus 95 Mol.-% Acrylamid und 5 Mol.-% Acrylsäure gewonnenen Copolymers zu 11%. Der Prüfkörper wurde bei 250° C in einem Elektroofen getrocknet. Das dabei erhaltene Schichtgewicht betrug 0,3 g/m².

Beispiel 2 und 3

Entsprechend den Verfahrensbedingungen von Beispiel 1, aber mit Vorbehandlung und Überzugsmitteln gemäß Tabelle 2 wurden weitere Überzüge aufgebracht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 2 Beispiele

| Beispiel Nr. | Konversions-Überzug | Polymer | Anorganisches Vernetzungsmittel | Organisches Vernetzungsmittel | Weitere Bestandteile | Deckschicht | |
|--------------|---------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|----------------------|----------------------|----|
| 1 | Chromchromat | Copolymer von Acrylamid (95%) und Acrylsäure (5%) Methylierung des Amids zu 11 Mol%, 10 g/l | Dimethylamin Formaldehyd | — | — | — | 20 |
| 2 | Chromphosphat | Acrylamid (40%) Acrylsäure (10%) 2-Hydroxy-3-methacryloxypropyltrimethylammoniumchlorid (40%) 2-Hydroxyethylacrylat (10%) | Copolymer 40 g/l | — | ELASTRON A-42 10 g/l | Phosphorsäure 30 g/l | 30 |
| 3 | ohne | Acrylamid (60%) Natriumstyrolsulfonat (30%) Dimethylaminoethylacrylat (10%) | Copolymer 20 g/l 4 g/l | Wasserfreie Chromsäure | — | — | 35 |
| | | | | | | | 40 |
| | | | | | | | 45 |

Tabelle 3

| Beispiel Nr. | Kontaktwinkel (Grad) frische Schicht | Nach dem Fließwassertest | Korrosionsbeständigkeit (h) | |
|--------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------|----|
| 1 | 15—20° | 35—40° | 240 | 50 |
| 2 | 5° | 20—25° | 240 | 55 |
| 3 | 20—25° | 30—40° | 216 | 60 |

- Leerselte -

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.